

Přednáška #13

Důkazy aniontů,
důkazy vybraných organických sloučenin a funkčních skupin

Skupinové reakce aniontů

- reakce s $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- reakce s AgNO_3

I. skupina – sráží se s $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a většinou i s AgNO_3

SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , BO_2^- , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , F^- (reaguje jen s Ba)
 BaCrO_4 je žlutá sraženina, ostatní barnaté sraženiny jsou bílé.

Až Sraženiny aniontů první skupiny: thiosíran – bílý až černý (rozklad), uhličitán – nažloutlý, chroman – červený, fosforečnan – žlutý, arseničnan – hnědý, křemičitan – nažloutlý.

II. skupina – sráží se jen s AgNO_3

Cl^- (bílý), Br^- (nažloutlý), I^- (žlutý), CN^- (bílý), SCN^- (bílý), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (bílý),
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ červenohnědý, S^{2-} (černý), NO_2^- (bílý)

III. skupina - nesráží se ani s $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ani s AgNO_3

NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^-

Další dělení:

Ba – soli: rozpustnost v

- kys. octové
- kys. chlorovodíkové
- kys. dusičné

Ag - soli: rozpustnost v amoniaku

Důkazy aniontů I. skupiny

Důkaz síranů

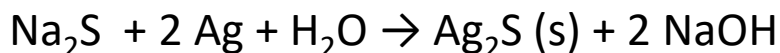
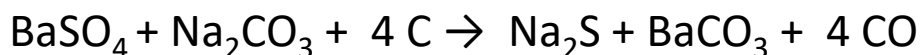
a) sraženina BaSO_4 - nerozpustí se v žádné z kyselin

- ruší SO_3^{2-} a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - odstranění okyselením HCl , sraženina se odfiltruje nebo odstředí

- srážení $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 (\text{s})$

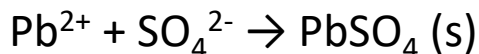
bílá sraženina

Heparova zkouška: špejle se nasytí roztokem uhličitanu, vysuší v plameni, ponoří do vzorku, vloží do redukční zóny plamene a poté přiloží na stříbrný plíšek a zakápně vodou

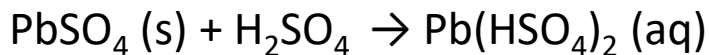


hnědá skvrna

b) Reakce s octanem olovnatým

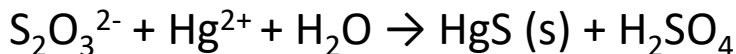
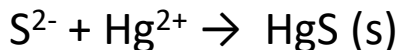


Vzniká bílá sraženina, rozpustná v konc. H_2SO_4



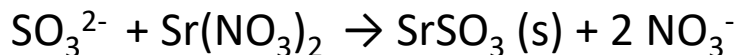
Důkaz siřičitanů

- ruší $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a S^{2-} , odstraňují se jako HgS



- rozklad kyselinou sírovou na SO_2 (štiplavý plyn)

- srážení strontnatou solí

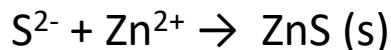


bílá sraženina, nerozpustná v kys. octové

Důkazy aniontů I. skupiny

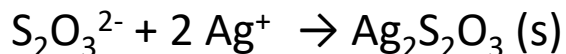
Důkaz thiosíranů

- ruší S^{2-} , odstraňují se jako ZnS

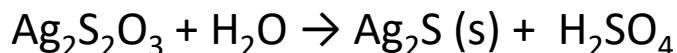


černá sraženina

- srážení s $AgNO_3$

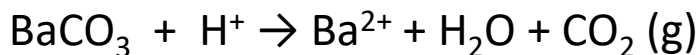


bílá sraženina, postupně tmavne až černá

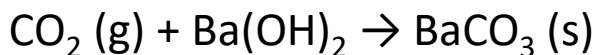


Důkaz uhličitánů

- rozklad kyselinou

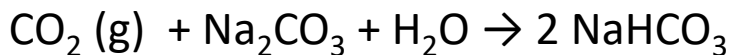


- plyn se jímá do $Ba(OH)_2$



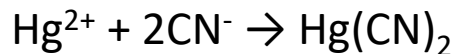
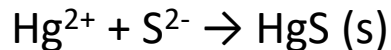
bílý zákal

- nebo do roztoku Na_2CO_3 obarveného fenolftaleinem



změna pH, odbarvení FF

- ruší SO_2 z thiosíranů a siřičitanů, H_2S ze sulfidů, HCN z kyanidů - odstranění oxidací manganistanem, srážení s Hg^{2+}



Důkazy aniontů I. skupiny

Důkaz boritanů - s metanolem a ethanolem tvoří těkavé estery, hoří zeleně

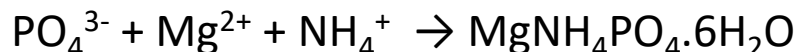


Důkaz chromanů a dichromanů



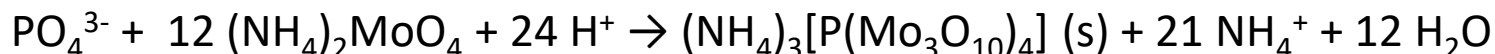
Důkaz fosforečnanů

- reakce s hořečnatou solucí (Mg^{2+} v amoniakálním pufru)



Vzniká **bílá krystalická sraženina** rozpustná v zředěných kyselinách

- reakce s molybdenovou solucí



Vzniká **žlutá sraženina** fosfomolybdenanu amonného. Ruší arseničnany a křemičitany.

Důkaz arseničnanů

- reakce s molybdenovou solucí (podobně jako PO_4^{3-}) $\rightarrow (\text{NH}_4)_3[\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] (\text{s})$ **žlutá**

- reakce s AgNO_3



- po okyselení $\rightarrow \text{As}^{5+}$ - důkaz jako kationt

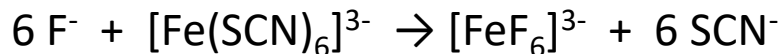


Důkazy aniontů I. skupiny

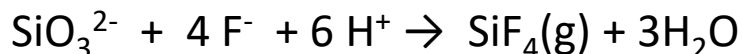
Důkaz arsenitanů - povařením s $\text{HNO}_3 \rightarrow$ arseničnany \rightarrow důkaz jako arseničnany

Důkaz fluoridů

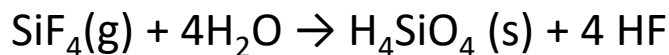
- jediný z kationtů I. skupiny, který se nesráží s AgNO_3
- odbarvují červený komplex $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$



Důkaz křemičitanů – zahřátím s kyselinou fluorovodíkovou uvolňují plynný SiF_4



Plyn se jímá do vody a vzniká gel kyseliny křemičité

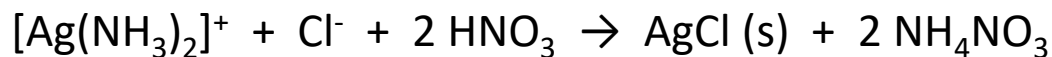


Důkazy aniontů II. skupiny

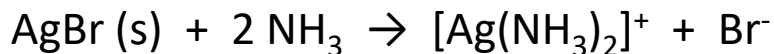
Důkaz chloridů – bílá sraženina AgCl se rozpouští ve zředěném amoniaku



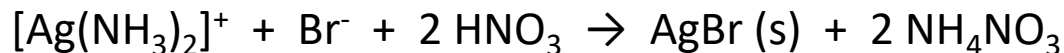
Okyselením kyselinou dusičnou se vysráží zpět



Důkaz bromidů – nažloutlá sraženina AgBr se rozpouští v koncentrovaném amoniaku



Okyselením kyselinou dusičnou se vysráží zpět



Důkaz jodidů – žlutá sraženina AgI se nerozpouští ani ve zředěném, ani v koncentrovaném amoniaku, ale působením amoniaku vybledne. Je rozpustná v KCN.

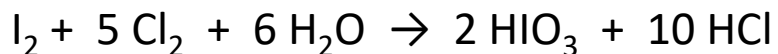
Reakce s chlorovou vodou



žlutý roztok



žlutý až hnědý roztok, zbarvení není trvalé



bezbarvý roztok

Důkazy aniontů II. skupiny

Důkaz kyanidů

- k zásaditému roztoku (aby nevznikal plynný HCN) se přidá železnatá sůl
 $6 \text{CN}^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ nažloutlý roztok
následuje okyselení kyselinou sírovou (aby se nesrážel $\text{Fe}(\text{OH})_3$) a přidavek železité soli
 $3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 4 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 (\text{s})$ berlínská modř
- kyanidy odbarvují černou sraženinu sulfidu měďnatého
 $4 \text{CN}^- + \text{CuS} \rightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{S}^{2-}$

Důkaz thiokyanatanů

- reakce s železitými ionty
 $6 \text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ červený roztok
- reakce s měďnatými ionty v přítomnosti pyridinu
 $2 \text{SCN}^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}(\text{SCN})_2 (\text{s})$ zelená až černá sraženina

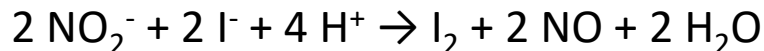
Důkaz sulfidů

- čichem - při okyselení se uvolňuje plyn charakteristického zápachu
 $\text{S}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} (\text{g})$
- reakce s octanem olovnatým
 $\text{S}^{2-} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbS} (\text{s})$ černá sraženina
- reakce s nitroprusidem sodným
 $\text{S}^{2-} + [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ červenofialový roztok

Důkazy aniontů II. skupiny

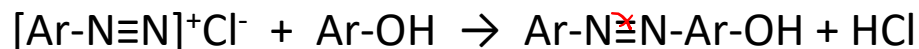
Důkaz dusitanů

- reakce s jodidem



Vyloučený jod lze prokázat škrobovým mazem.

- diazotace + kopulace → azobarvivo



Důkaz hexakynoželeznatanů

$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – bílá sraženina, rozpustná v koncentrovaném amoniaku

- po přidání FeCl_3 zmodrá (berlínská modř)



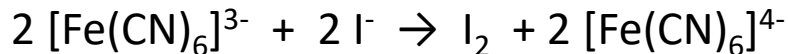
Důkaz hexakynoželezitanů

$\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – červenohnědá sraženina, snadno rozpustná ve zředěném amoniaku

- po přidání FeSO_4 zmodrá (Turnbullova modř)



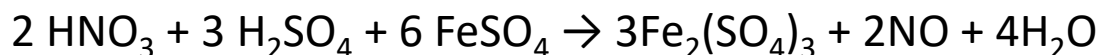
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ v kyselém prostředí oxiduje jodidy na jod



Důkazy aniontů III. skupiny

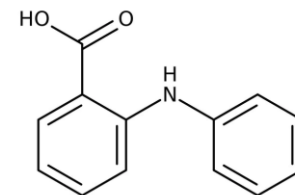
Důkaz dusičnanů

- oxidace difenylaminu v koncentrované kyselině sírové → intenzivně modrý roztok (reakce není specifická, podobně reagují dusitany, chlorečnany a chloristany)
- zónová reakce – reakce na rozhraní roztoku vzorku nasyceného síranem železnatým a koncentrované kyseliny sírové, železnaté ionty se oxidují na železité, vytvoří se charakteristický hnědě zbarvený prstenec



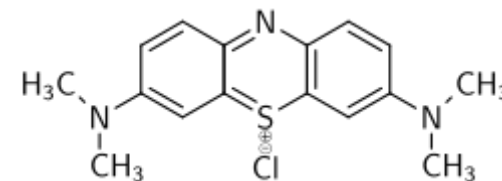
Důkaz chlorečnanů

- činidlo kyselina N-fenylanthranilová v koncentrované kyselině sírové se barví v přítomnosti chlorečnanů žlutě, oranžově až červeně



Důkaz chloristanů

- methylenová modř působením chloristanu vytvoří fialovou sraženinu



Organická kvalitativní analýza

Nestačí dokázat prvky, potřebujeme znát strukturu molekuly.

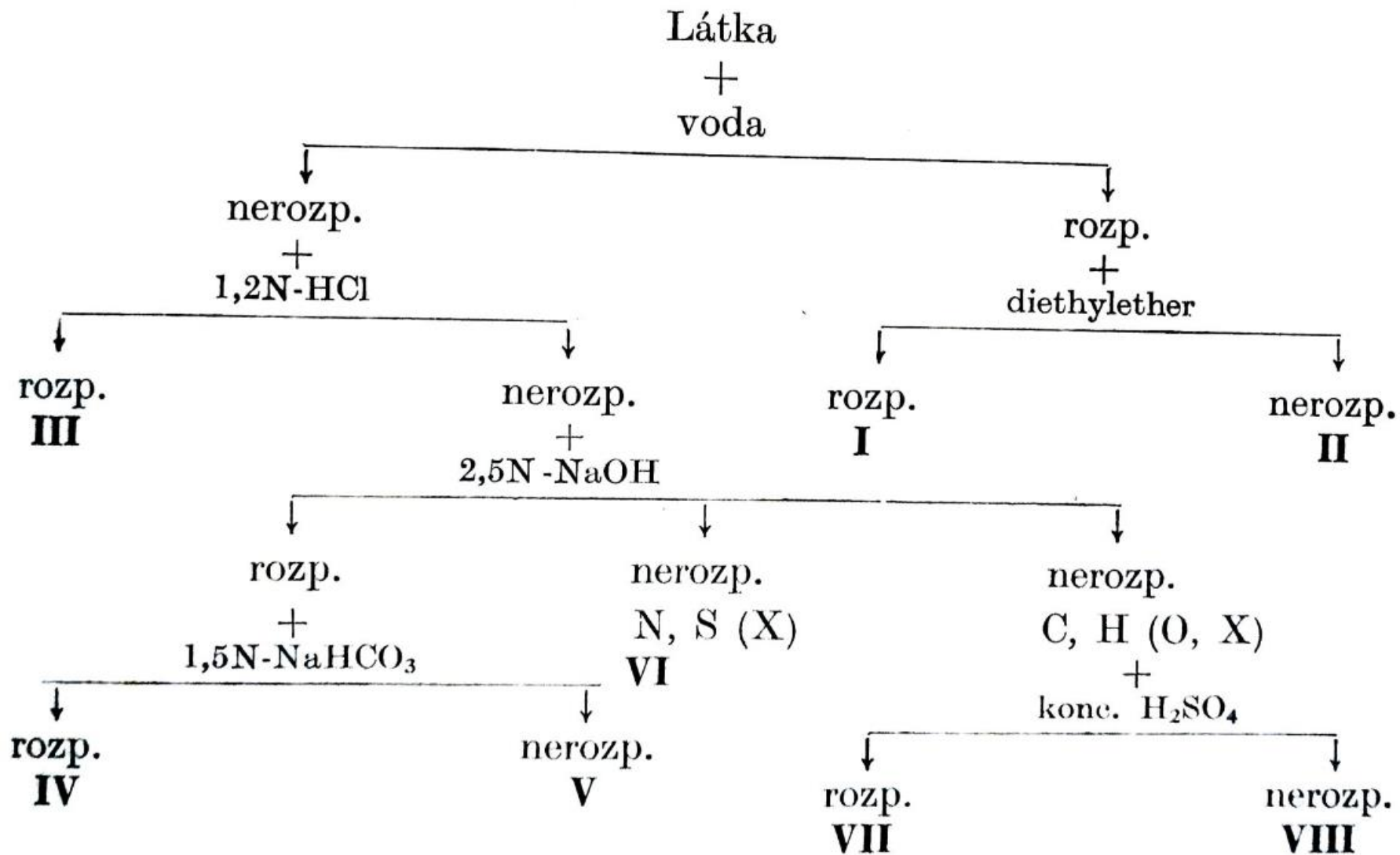
- klasická
- instrumentální - dnes převažuje (IČ, NMR) - změří se spektrum, porovná se spektrem známé látky

V anorganické analýze lze dokazovat jednotlivé ionty, ve směsi několika látek. V organické analýze je nutno izolovat látku v čisté formě, a teprve pak ji lze identifikovat (dokazovat).

Obvyklý postup v klasické kvalitativní organické analýze:

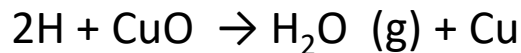
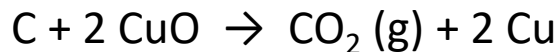
- čištění vzorku: - krystalizace, sublimace, destilace, atd...
 - za čistou se považuje látka tehdy, když už se nemění její fyzikální vlastnosti (bod tání, index lomu, bod varu)
- elementární analýza - kvalitativní - důkaz C, H, O, S, N, Cl, Br, I, F, P, Si, As, B, ...
 - důkaz C a H je v podstatě důkazem, že jde o organickou látku
 - kvantitativní - zjistí se empirický sumární vzorec
- testování rozpustnosti v různých rozpouštědlech
- pH roztoku pomocí indikátorů
- fyzikální vlastnosti - bod tání, bod, varu, index lomu, molární hmotnost ...
- důkazy funkčních skupin
- porovnáním s vlastnostmi známých látek se odhadne, co by to mohlo být
- připraví se deriváty pomocí známých chem. reakcí, a jejich vlastnosti (bod tání, index lomu, atd..) se musí shodovat s vlastnostmi předpokládaného produktu

Skupinové reakce organických látek

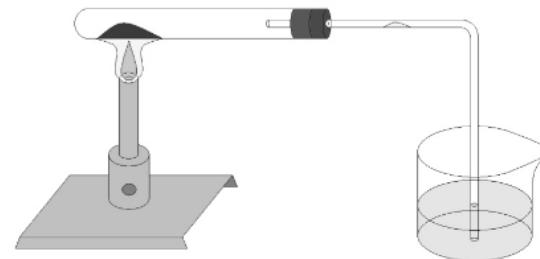


Důkaz uhlíku a vodíku (= důkaz, že jde o organickou látku)

Zahřívání (pevného) vzorku s CuO



- vzorek se musí vysušit (chemická vysoušedla pro těkavé organické látky), smíchá se s nadbytkem práškového CuO (10×), převrství se ve zkumavce vrstvou CuO, zkumavka se uzavře zátkou s trubičkou, trubička se ponoří do Ba(OH)₂. Zahřívá se vrstva CuO, pak teprve vzorek - až do červeného žáru.
- důkazem přítomnosti uhlíku je vznik bílé sraženiny
$$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$$
- důkazem přítomnosti vodíku je orosení chladného konce zkumavky



Zkouška s oxidem molybdenovým

Organická látka za horka redukuje žlutý MoO₃ na molybdenovou modř. Ruší anorganické siřičitany a amonné soli - musí se odstranit. Vzorek se ve zkumavce překryje vrstvou MoO₃, zahřeje se, (nejdřív MoO₃, pak samotný vzorek) - zmodrání znamená důkaz uhlíku.

Důkaz kyslíku

Jodová zkouška - roztok jodu v bezkyslíkatých organických látkách je fialový, v přítomnosti kyslíku se barví do hněda. Vzorek musí být bezbarvý, důkaz ruší I, N, S, příp. další heteroatomy v molekule.

Postup: do roztoku I_2 v benzenu se přidá roztok zkoumané látky v benzenu (nebo tetrachlormethanu)

- fialová = důkaz nepřítomnosti kyslíku

- hnědá = kyslíku je (možná) přítomen

Ferroxová zkouška – ferrox = hexathiokyanatoželezitan železitý - $Fe[Fe(SCN)_6]$ - se rozpouští v kyslíkatých látkách → červený až fialový roztok. Rozpouští se i v látkách obsahujících síru anebo dusík (musí se provést důkaz nepřítomnosti S a N), v ostatních organických látkách se nerozpouští.

Kapalným organickým vzorkem nebo roztokem v bezkyslíkatém rozpouštědle (benzen, tetrachlormethan) - skleněná tyčinka se namočí do roztoku ferroxu v etheru, ether se odpaří, tyčinka se ponoří do roztoku (vzorku):

- červené zbarvení = přítomnost kyslíku (případně síry nebo dusíku)

- bezbarvý roztok = není důkazem nepřítomnosti O, některé kyslíkaté organické sloučeniny (např. $CH_3CH_2-O-CH_2-CH_3$) dávají negativní reakci

Důkaz tepelným rozkladem (bez přístupu vzduchu)

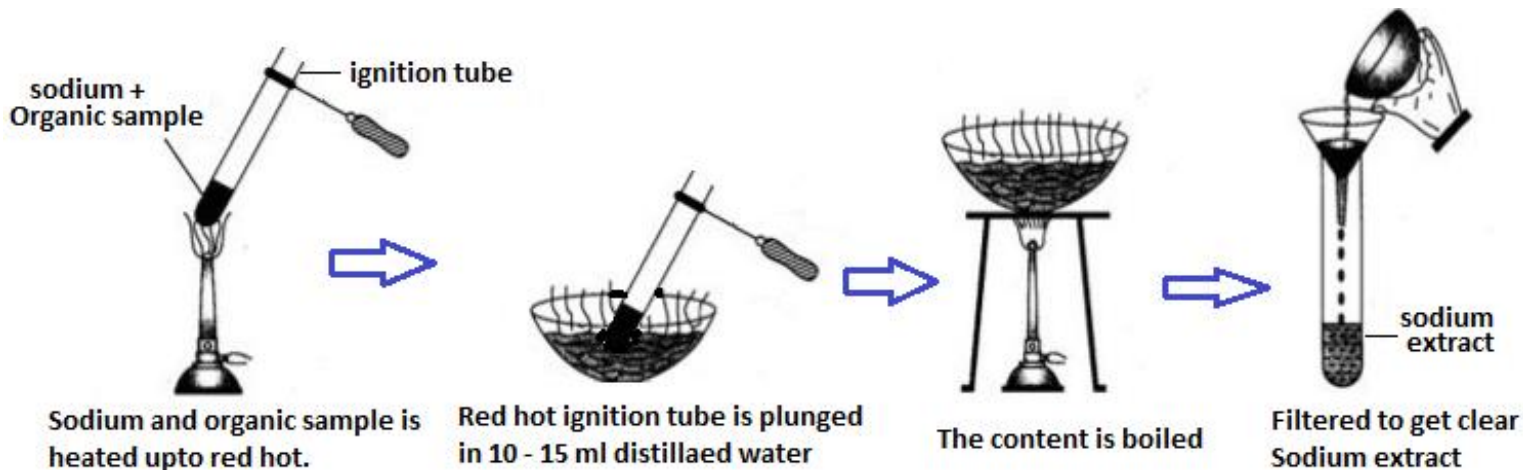
Při zahřátí se organické látky rozkládají, je-li obsažen kyslík, vzniká CO nebo CO_2

Organická látka se rozkládá v proudu dusíku v trubici s rozžhavenou platinovou spirálou.

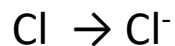
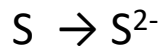
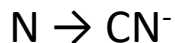
Plynné produkty se zavádí do roztoku $Ba(OH)_2$ → $BaCO_3$ (důkaz CO_2) a do roztoku Cu_2Cl_2 . CO se dokáže reakcí s $PbCl_2$ vznikem žlutého zbarvení, které po nějaké době zčerná.

Důkaz dusíku, síry a halogenů

Tavení se sodíkem (Lassaigneova zkouška)



Organicky vázaný dusík, síra nebo halogenidy se převedou na anorganické anionty



následují důkazy těchto aniontů - viz důkazové reakce aniontů.